Zur Kenntnis der β-Truxinsäure.

Auszug aus der Inaugural-Dissertation
von **Ernst Pansegrau** aus **Oplawitz** (Kr. Bromberg).
Referent: Herr Professor Dr. R. Stoermer.
Rostock 1925.

Die Aufgabe der vorliegenden Arbeit war, die β-Truxinsäure zu einer Monocarbonsäure abzubauen. Der Abbau mußte auf die von Stoermer und Becker[1]) entdekte Distyrinsäure

$$\begin{array}{l} C_6H_5CH{-}CHCOOH \\ \quad\;\; | \qquad\quad | \\ C_6H_5CH{-}CH_2 \end{array}$$

vom Smp. 147° oder eine der drei theoretisch möglichen stereoisomeren Distyrinsäuren führen.

Der Abbau wurde zuerst nach Curtius in Angriff genommen. Da nur eine Carboxylgruppe abzubauen war, so wurde vom β-Säureanhydrid ausgegangen. Die Kondensation mit Hydrazinhydrat führte zur Hydrazidsäure[2]) $R\begin{array}{l}{-}CONHNH_2\\{-}COOH\end{array}$ vom Smp. 182°.

---

[1]) Stoermer und Becker B 56, 1440 (1923).

[2]) Für das zweiwertige Radikal $\begin{array}{l} C_6H_5CH{-}CH{-} \\ \quad\;\; | \qquad\; | \\ C_6H_5CH{-}CH{-} \end{array}$ wird der Kürze halber R gesetzt.

Die Benzalverbindung der Hydrazidsäure $R\begin{array}{l}-CONHN=CHC_6H_5\\-COOH\end{array}$ schmilzt bei 214°, der Methylester dieser Benzalverbindung bei 142°.

Ein monomolekulares sek. Hydrazid $R\begin{array}{l}-CONH\\-CON\dot{N},\end{array}$ erhalten durch Einwirkung von verd. Salzsäure auf die Hydrazidsäure, schmilzt bei 106/7°.

Der weitere Abbau der Hydrazidsäure sollte in der bekannten Weise vor sich gehen:

$$R\begin{array}{l}-CONHNH_2\\-COOH\end{array} \xrightarrow{HNO_2} R\begin{array}{l}-CON_3\\-COOH\end{array} \xrightarrow{C_2H_5OH}$$

$$C\begin{array}{l}-NHRCOOH\\=O\\-OC_2H_5\end{array} \xrightarrow{HCl} R\begin{array}{l}NH_2\\COOH.\end{array}$$

Es stellte sich jedoch heraus, daß die Azidsäure nicht zu isolieren war, und auch durch sofortige Einwirkung mit abs. Alkohol nicht in eine Urethansäure überführbar war. Es bildete sich vielmehr sogleich im Sinne der folg. Gl.: $2\,R\begin{array}{l}-CON_3\\-COOH\end{array} + H_2O \rightarrow C\begin{array}{l}-NHRCOOH\\=O\\-NHRCOOH\end{array} + 2N_2 + CO_2$ ein bisubstituierter Harnstoff von Smp. 224°. Die Spaltung der Harnstoffsäure mit conc. Salzsäure im Einschlußrohr ergab nicht die gesuchte Aminosäure oder deren salzsaures Salz. Aus dem Reaktionsprodukt war keine einheitliche Substanz zu isolieren.

Nach diesem negativen Resultat wurde der Abbau der β-Säure nach Hofmann durchgeführt.

Die bereits bekannte Amidsäure vom Smp. 194° ergab mit der berechneten Menge 1/10 n. NaOCl Lösung in guter Ausbeute die Aminosäure vom Smp. 161°.

Die Acetylverbindung der Aminosäure schmilzt bei 192⁰. Die Veresterung der Aminosäure ergab in sehr schlechter Ausbeute den Methylester vom Smp. 64⁰, daneben entstand in der Hauptsache eine cyclische Verbindung vom Smp. 161⁰ der folgende Formel zuerkannt wurde: $R\begin{matrix}-NH-CO-\\-CO-O-\end{matrix}R$

Versuche, die Aminosäure mit HNO_2 in eine Oxysäure überzuführen, ergaben Schmieren, die nur zu ganz geringem Teil sodalöslich waren. Es wurde deshalb die Aminosäure mittels NOBr direkt in eine Halogensäure übergeführt. Neben der Brom-Säure entstand im Sinne des folg. Schemas Oxysäure und Lacton:

$$R\begin{matrix}-NH_2\\-COOH\end{matrix} \longrightarrow R\begin{matrix}-OH\\-COOH\end{matrix} + R\begin{matrix}-Br\\-COOH\end{matrix} \longrightarrow R\begin{matrix}-O\\ \vert \\-CO\end{matrix}$$

Die Brom-Säure ist sehr empfindlich gegen Sodalösung und Ammoniak (sofortige Lactonbildung!); ihr Smp. ist 167.

Der Methylester der Brom-Säure schmilzt bei 110⁰.

Die Oxysäure schmilzt bei 161⁰, ihr Methylester bei 71⁰.

Das Lacton schmilzt bei 112⁰. Es läßt sich leicht zur Oxysäure verseifen und wird als β-Lacton aus der Oxysäure nicht zurückgebildet.

Mit Ammoniak ergibt das Lacton ein Oxysäureamid $R\begin{matrix}-OH\\-CONH_2\end{matrix}$ vom Smp. 142⁰.

Die Reduktion der Brom-Säure wurde auf verschiedene Weise versucht. Sie führte in allen Fällen auf die gleiche ungesättigte Säure vom Smp. 125,5⁰.

Da zu erwarten stand, daß der Ester der Brom-Säure vielleicht eher zu einem gesättigten Produkt zu reduzieren war, wurden auch diesbezügliche Versuche angestellt. Nach dem Verseifen wurde dieselbe ungesättigte Säure erhalten.

Durch Titration mit Brom wurde nur eine Doppelbindung festgestellt. Die Unmöglichkeit der Reduktion zur gesättigten Verbindung bei normalem Druck schließt die Doppelbindung in $\alpha\beta$-Stellung aus. Da das Brom-Atom der Brom-Säure gemäß Reaktionen sicher in β-Stellung steht, so muß die Doppelbindung — wenn nicht Verschiebung eingetreten ist — in $\beta\gamma$-Stellung liegen. Ihr kommt demnach folgende Formel zu:

$$\begin{array}{l} C_6H_5CH-CH\text{-}COOH \\ \quad\quad\;\;\; | \quad\;\;\; | \\ C_6H_5C{=}{=}CH \end{array}$$

Sie ist eine $\Delta^{2,3}$ 1,2 Diphenylcyclobuten-4-monocarbonsäure. Zweifellos ist diese ungesättigte Säure durch kat. Hydrierung **unter Druck** in eine gesättigte Säure überzuführen. Dieser Versuch konnte leider nicht ausgeführt werden, da im hiesigen Institut eine diesbezügliche Apparatur nicht vorhanden ist.

Demnach konnte ein Zusammenhang zwischen β-Truxin- und Distyrinsäure — also zwischen 1,2 Diphenylcyclobutan-3,4-di- und 1,2 Diphenylcyclobutan-3(4)-monocarbonsäuren — bisher nicht erbracht werden.

R. UNIV
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Adlers Erben G.m.b.H., Rats-u. Universitäts-Buchdruckerei, Rostock